

PCT-11390
(11013)日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

30.09.2004

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 3 年 1 0 月 1 0 日
Date of Application:

出 願 番 号 特 願 2 0 0 3 - 3 5 2 5 4 6
Application Number:
[ST. 10/C] : [J P 2 0 0 3 - 3 5 2 5 4 6]

出 願 人 株式会社日鉱マテリアルズ
Applicant(s):

REC'D 21 OCT 2004	
WIPO	PCT

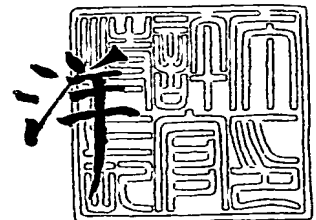
PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

BEST AVAILABLE COPY

2 0 0 4 年 8 月 1 7 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川



【書類名】 特許願
【整理番号】 TU151010A2
【あて先】 特許庁長官 殿
【国際特許分類】 C08G 18/00
【発明者】
 【住所又は居所】 茨城県北茨城市華川町白場 1 8 7 番地 4 株式会社日鉱マテリア
 ルズ磯原工場内
 【氏名】 小林 弘典
【発明者】
 【住所又は居所】 茨城県北茨城市華川町白場 1 8 7 番地 4 株式会社日鉱マテリア
 ルズ磯原工場内
 【氏名】 土田 克之
【発明者】
 【住所又は居所】 茨城県北茨城市華川町白場 1 8 7 番地 4 株式会社日鉱マテリア
 ルズ磯原工場内
 【氏名】 熊谷 正志
【特許出願人】
 【識別番号】 591007860
 【氏名又は名称】 株式会社日鉱マテリアルズ
【代理人】
 【識別番号】 100094709
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 加々美 紀雄
【選任した代理人】
 【識別番号】 100116713
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 酒井 正己
【選任した代理人】
 【識別番号】 100117145
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 小松 純
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 013491
 【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 図面 1
 【物件名】 要約書 1
 【包括委任状番号】 0101216

【書類名】 特許請求の範囲**【請求項 1】**

以下の成分を必須成分としてなる樹脂組成物。

(A) ポリオール

(B) ポリイソシアネート

(C) イミダゾール基を含有したシランカップリング剤

(但し、上記組成物中、(B) のポリイソシアネート中のイソシアネート基数と (A) のポリオール中の水酸基数の比 (NCO/OH) が 0.6 ~ 4.0 であり、かつ { (A) + (B) } : (C) の重量比が 100 : 0.01 ~ 100 : 10 とする。)

【請求項 2】

上記 (A) ポリオールが、ポリエステルポリオール、アクリルポリオール、ポリエーテルポリオール、またはフルオロエチレン含有ポリオールであることを特徴とする請求項 1 記載の樹脂組成物。

【請求項 3】

上記 (B) ポリイソシアネートが、トルエンジイソシアネート (TDI)、ジフェニルメタン-4, 4'-ジイソシアネート (MDI)、ジフェニルメタン-2, 4'-ジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート (HDI)、ビス(4-イソシアネートシクロヘキシル)メタン (H₁₂MDI)、イソホロンジイソシアネート (IPDI) またはそれらをオリゴマー化した誘導体であることを特徴とする請求項 1 又は 2 記載の樹脂組成物。

【請求項 4】

上記 (C) イミダゾール基を含有したシランカップリング剤が、分子中にヒドロキシル基を持つもの、あるいはその誘導体であることを特徴とする請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載の樹脂組成物。

【請求項 5】

請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載の樹脂組成物を有効成分としたウレタン系塗料。

【請求項 6】

請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載の樹脂組成物を有効成分としたフッ素系塗料。

【請求項 7】

請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載の樹脂組成物を有効成分としたウレタン系接着剤。

【請求項 8】

請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載の樹脂組成物を有効成分としたウレタンフォーム。

【請求項 9】

請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載の樹脂組成物を有効成分としたエラストマー。

【書類名】明細書

【発明の名称】樹脂組成物

【技術分野】

【0001】

本発明は、ポリオールとポリイソシアネートを含有する樹脂組成物において、樹脂の硬化を促進させ、さらに金属、無機材料または有機材料との密着性を改善させた樹脂組成物に関するものであり、塗料、接着剤、フォーム、エラストマーの分野に利用できる。

【背景技術】

【0002】

ポリオールとポリイソシアネートの反応は、一般的にウレタン系塗料（2液タイプまたは湿気硬化1液タイプ）、ウレタン系接着剤（2液タイプまたはホットメルト）、ウレタン系フォーム、エラストマー、室温硬化型フッ素系塗料の分野に使用されている。

【0003】

従来これらの反応には、第三級アミン化合物や有機金属化合物を触媒として用いることが知られている。これら触媒は単独でまたは併用することにより工業的にも多用されている。

【0004】

これらの触媒のうち、とりわけ第三級アミンは生産性、成形性に優れることによりポリウレタン樹脂製造用の第三級アミン触媒として広く用いられている。一方、金属系触媒は生産性、成形性が悪化することにより、ほとんどの場合第三級アミン触媒と併用されることが多く単独での使用は少ない。

しかしながら、前記した第三級アミン触媒は一般に不快な臭気を有し、又高い揮発性を有するため製造工程でさまざまな問題を引き起こす。

【0005】

第三級アミン触媒の問題点を解決するために、例えば特許文献1にはイミダゾール化合物を触媒として用いることが開示されている。このイミダゾール化合物は上記問題点を解決する触媒としての効果は有するが、無機材料、有機材料への密着性については十分満足できるものではなかった。

【0006】

また塗料の分野においては、塗装作業にかかるコストの削減や環境への負荷を減少させるために塗装膜の寿命を長くすることが求められている。これらの要求を満たすためのひとつの解決策として、塗料と基材との密着性の向上が挙げられるが、現状では必ずしもこの要求を満足しているとはいえない。

【0007】

さらに、接着剤の分野でも基材との密着性の向上に対する要求は年々高まっているが、これらの分野においても現状では必ずしもこの要求を満足しているとはいえない。

【特許文献1】特開2003-206329号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

本発明は、ポリオールとポリイソシアネートの反応において、触媒として第三級アミンを用いた場合の不快な臭気等の上記問題点を解決し、またこれらの樹脂の硬化を促進し、金属、無機材料または有機材料との密着性を向上させる樹脂組成物を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0009】

発明者らは上記の課題を解決するために鋭意検討を重ねた。その結果、ポリオールとポリイソシアネートの反応の際にイミダゾール基を含有したシランカップリング剤を用いると、従来のような不快な臭気がなく、また、樹脂の硬化が促進され、さらに金属等の基材との密着性が向上することを見出し、本発明を完成するに至った。

【0010】

すなわち本発明は、以下のとおりである。

(1) 以下の成分を必須成分としてなる樹脂組成物。

(A) ポリオール

(B) ポリイソシアネート

(C) イミダゾール基を含有したシランカップリング剤

(但し、上記組成物中、(B)のポリイソシアネート中のイソシアネート基数と(A)のポリオール中の水酸基数の比(NCO/OH)が0.6~4.0であり、かつ{(A)+(B)}:(C)の重量比が100:0.01~100:10とする。)

【0011】

(2) 上記(A)ポリオールが、ポリエステルポリオール、アクリルポリオール、ポリエーテルポリオール、またはフルオロエチレン含有ポリオールであることを特徴とする上記

(1)記載の樹脂組成物。

【0012】

(3) 上記(B)ポリイソシアネートが、トルエンジイソシアネート(TDI)、ジフェニルメタン-4,4'-ジイソシアネート(MDI)、ジフェニルメタン-2,4'-ジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート(HDI)、ビス(4-イソシアネートシクロヘキシル)メタン(H₁₂MDI)、イソホロンジイソシアネート(IPDI)またはそれらをオリゴマー化した誘導体であることを特徴とする上記(1)又は(2)記載の樹脂組成物。

【0013】

(4) 上記(C)イミダゾール基を含有したシランカップリング剤が、分子中にヒドロキシル基を持つもの、あるいはその誘導体であることを特徴とする上記(1)~(3)のいずれか一項に記載の樹脂組成物。

【0014】

(5) 上記(1)~(4)のいずれか一項に記載の樹脂組成物を有効成分としたウレタン系塗料。

(6) 上記(1)~(4)のいずれか一項に記載の樹脂組成物を有効成分としたフッ素系塗料。

(7) 上記(1)~(4)のいずれか一項に記載の樹脂組成物を有効成分としたウレタン系接着剤。

(8) 上記(1)~(4)のいずれか一項に記載の樹脂組成物を有効成分としたウレタンフォーム。

(9) 上記(1)~(4)のいずれか一項に記載の樹脂組成物を有効成分としたエラストマー。

【発明の効果】**【0015】**

ポリオールとポリイソシアネートを反応させる際に、イミダゾール基を含有したシランカップリング剤を添加することにより、樹脂組成物の硬化を促進させ、かつ金属等の基材との密着性を向上できる。この組成物はウレタン系またはフッ素系塗料、ウレタン接着剤、ウレタンフォーム、ウレタンエラストマーの基本組成であり、これらの用途の硬化促進剤および密着向上剤として使用することが可能である。

【発明を実施するための最良の形態】**【0016】**

以下本発明を説明する。

本発明に使用されるポリオールとしては、一般的に塗料や接着剤の分野で使用されているポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール、アクリルポリオール、またフッ素系塗料で使用されているフルオロエチレン含有ポリオール、更には含リンポリオールやハロゲン含有ポリオールなどの難燃ポリオールなどが使用できる。これらのポリオールは単独で使用することもできるし、適宜混合して併用する事もできる。

【0017】

本発明に使用されるポリイソシアネートは、従来公知のものであれば良く、例えば、トルエンジイソシアネート(TDI)、ジフェニルメタン-4, 4'-ジイソシアネート(MDI)、ジフェニルメタン-2, 4'-ジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート(HDI)ビス(4-イソシアネートシクロヘキシル)メタン(H₁₂MDI)、イソホロンジイソシアネート(IPDI)およびこれらの混合体が挙げられる。また、安全衛生上の観点から、上記ジイソシアネートをオリゴマー化した誘導体を用いることが好ましい。この誘導体は、例えばTDIのトリメチロールプロパンアダクト体やTDIのイソシアヌレート体、MDIのオリゴマー、HDIのビウレット体、HDIのイソシアヌレート体、HDIのウレトジオン、TDI/HDIコポリマー、IPDIのイソシアヌレート体等が挙げられる。

【0018】

本発明のイミダゾール基を含有するシランカップリング剤は、イミダゾール基とアルコキシシリル基が1分子中に含まれている化合物であれば本発明の効果を発揮する。例えば、特開平05-186479、特開平05-039295、特開平09-295992、特開2000-297094号公報等に記載されているものが挙げられる。この中でも好ましいものは、イミダゾール化合物と3-グリシドキシプロピルトリメトキシシランとの反応により得られた化合物、またはイミダゾール化合物と3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシランとの反応により得られた化合物である。特に好ましいものとしては、ヒドロキシル基を分子中に含有したイミダゾール化合物と3-グリシドキシプロピルトリメトキシシランとの反応により得られた化合物である。

【0019】

本発明に使用するイミダゾール基含有シランカップリング剤は、ポリイソシアネートやポリオールと反応し、樹脂中に三次元的ネットワークを形成することにより硬化物の物性を向上することができる。これらのイミダゾール基含有シランカップリング剤の中でも分子中にヒドロキシル基を持つものはヒドロキシル基の部分がポリイソシアネートと非常に効率良く反応し、より発達したネットワーク構造を構築するため、基材との密着性の向上等といった点で特に優れるという特徴を持つ。さらにイミダゾール基含有シランカップリング剤のイミダゾール基に含まれる窒素原子が第三級アミンとしての性質を持つため、イミダゾール化合物は樹脂の硬化に対して促進作用を示す。さらに揮発性アミンなどを用いた場合に比べて揮発性が低く、臭気などの問題を防止することが可能になる。

【0020】

樹脂組成物の混合方法は、イミダゾールシラン化合物をポリイソシアネートとポリオールのどちらか一方、あるいは両方に添加した後に両者を混合して硬化させる、もしくはポリイソシアネートとポリオールとイミダゾールシラン化合物を同時に混合することにより、本発明の効果を十分発揮できる。

【0021】

ポリイソシアネートとポリオールの使用比率としては、ポリイソシアネート中のイソシアネート基数とポリオール中の水酸基数との比(NCO/OH)が0.6~4.0であるが、それぞれの用途によってその比率を変えることが好ましい。例えば、2液タイプの塗料や接着剤の場合は、0.8~1.2の範囲である。また、湿気硬化型一液タイプの塗料や接着剤はイソシアネート基を過剰にするため、1.1~3.0の範囲で使用する。また、軟質フォーム、半硬質フォームの製造では一般に0.6~1.3の範囲であり、硬質フォーム及びウレタンエラストマーの製造においては一般に0.6~4.0の範囲である。上記の範囲を越えてポリイソシアネートが存在した場合では湿気による硬化を待たねばならず、本発明の特徴である硬化促進作用を示さなくなる。またポリオールが過剰に存在した場合では硬化しなくなってしまう。

【0022】

イミダゾール基含有シランカップリング剤の添加量は樹脂全体(ポリオールとポリイソシアネートの合計)を100重量部とするとそれに対して0.01~10重量部添加すれ

ばよく、好ましくは0.1～5重量部である。上記の範囲を大幅に越えてシランカップリング剤を添加した場合、樹脂のポットライフに悪影響を及ぼす上に、樹脂の価格が高額なものになってしまうため本発明の意義が薄れてしまう。また、0.01未満の場合にはイミダゾール基含有シランカップリング剤の性能が十分発揮されない。

【0023】

本発明の樹脂組成物には、本発明の効果を逸脱しない範囲で他の触媒を併用して用いることができる。このような他の触媒としては、例えば、従来公知の有機金属触媒、第三級アミン類や第四級アンモニウム塩類等を挙げることができる。

【0024】

本発明の樹脂組成物をウレタンフォームとして使用する場合は発泡剤を添加する。その発泡剤としては、水と低沸点有機化合物である。低沸点有機化合物としては、炭化水素系、ハロゲン化炭化水素系の化合物である。

本発明において必要であれば、界面活性剤を用いることができる。本発明において使用される界面活性剤としては、従来公知の有機シリコン系界面活性剤であり、その使用量は、ポリオール100重量部に対して0.1～10重量部である。

【0025】

その他、必要であれば、変性剤、溶剤、顔料、艶消し剤、レベリング剤、増粘剤、脱泡剤、架橋剤又は鎖延長剤、難燃剤、老化防止剤、その他公知の添加剤等も使用できる。これらの添加剤の種類、添加量は公知の形式と手順を逸脱しないならば通常使用される範囲で十分使用することができる。

【実施例】

【0026】

次に本発明を実施例によって説明するが、本発明はこれらの実施例によって限定されるものではない。

【0027】

実施例1～2、及び比較例1～4

イミダゾール基含有シランカップリング剤の硬化促進作用の確認

以下の組成、手順によりイミダゾール基含有シランカップリング剤のウレタン樹脂に対する硬化促進作用について評価した。イミダゾール基含有シランカップリング剤としては、分子内にヒドロキシル基を持つもの〔特開平05-186479号公報に記載のイミダゾール化合物と3-グリシドキシプロピルトリメトキシシランとの反応により得られた化合物（以下イミゾールシランAと呼ぶ）〕（実施例1）とヒドロキシル基を持たないもの〔特開2000-297094号公報に記載のイミダゾール化合物と3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシランとの反応により得られた化合物（以下イミダゾールシランBと呼ぶ）〕（実施例2）に関して評価した。また比較例として、他の一般的なシランカップリング剤（3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン）（比較例1）、従来からの触媒であるイミダゾール化合物（2-エチル-4-メチルイミダゾール）（比較例2）や第三級アミン（トリエチルアミン）（比較例3）や、さらには触媒未添加の系（比較例4）についても評価した。

【0028】

樹脂基本組成

ポリオール（住化バイエル デスモフェンA 365 BA/X）	76重量部
ポリイソシアネート（住化バイエル スミジュールN3200）	24重量部
添加剤（イミゾールシランA、又はイミダゾールシランB、又は3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、又は2-エチル-4-メチルイミダゾール、又はトリエチルアミン）	0.5重量部

上記樹脂組成物を50重量部のキシレンで希釈したのち、スピンコート法により厚さ約20μmの塗装膜を亜鉛めっき鋼板（日本テストパネル製ジンコートEGC-C、アセトンとヘキサンにより脱脂したもの）上に作製した。この塗装膜中のイソシアネート基残存率をFT-IRにより評価を行った。その結果を図1に示す。

【0029】

イミダゾール基含有シランカップリング剤を加えた系では通常の触媒であるトリエチルアミンやイミダゾール化合物と同様、触媒を加えていない系よりもイソシアネート基の残存率が少なくなっているおり、ポリオールとポリイソシアネートの反応が促進されていることが確認された。

【0030】

実施例3～4、及び比較例5～11

イミダゾール基含有シランカップリング剤の基材との密着性向上への寄与の確認

以下の組成、手順によりイミダゾールシラン化合物が樹脂と基材との密着性に及ぼす影響について調べた。実施例としては、添加剤のイミダゾールシラン化合物として上記イミダゾールシランA（実施例3）、及びイミダゾールシランB（実施例4）に関して評価した。また、比較例として、他の一般的なシランカップリング剤である3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン（比較例5）、3-アミノプロピルトリエトキシシラン（比較例6）、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン（比較例7）、従来からの触媒であるイミダゾール化合物として2-エチル-4-メチルイミダゾール（比較例8）や第三級アミンのトリエチルアミン（比較例9）やデスモラピッドPP（住化バイエル製 第三級アミン）（比較例10）、さらには触媒未添加の系（比較例11）についても評価した。

【0031】

樹脂基本組成

ポリオール（住化バイエル デスモフェンA 365 BA/X） 76重量部

ポリイソシアネート（住化バイエル スミジュールN3200） 24重量部

添加剤（イミダゾールシランA、又はイミダゾールシランB、又は3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、又は3-アミノプロピルトリエトキシシラン、又は3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、又は2-エチル-4-メチルイミダゾール、又はトリエチルアミン、又はデスモラピッド） 0.5重量部

上記樹脂組成物を50重量部のキシレンで希釈したのち、スピンコート法により厚さ約20 μ mの塗装膜を亜鉛めっき鋼板（日本テストパネル製ジンコートーEGC-MO、アセトンとヘキサンにより脱脂したもの）上に作製した。

5日間以上放置後、この塗装膜に対してJIS-K5600-5-6に準拠した基盤目テープ試験を行った。その結果を表1に示す。

【0032】

【表1】

基盤目テープ試験

	添加剤	結果
実施例 3	イミダゾールシランA	◎
実施例 4	イミダゾールシランB	○
比較例 5	3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン	△
比較例 6	3-アミノプロピルトリエトキシシラン	△
比較例 7	3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン	△
比較例 8	2-エチル-4-メチルイミダゾール	△
比較例 9	トリエチルアミン	△
比較例 10	デスモラピッド(住化バイエル製 第三級アミン)	△
比較例 11	未添加	×

◎・・・樹脂の剥がれは見られない。

○・・・樹脂の剥がれがわずかに見られる。

△・・・樹脂のかなりの部分が剥がれている。

×・・・樹脂のほとんど全てが剥がれてしまっている。

【0033】

以上の結果によりイミダゾール基含有シランカップリング剤が樹脂と基材の密着性の向上に寄与することが確認された。さらにこれらのイミダゾール基含有シランカップリング剤の中でも分子中にヒドロキシル基を持つもの(イミダゾールシランA)が特に基材との密着性の向上に寄与するということが確認された。

【0034】

実施例5～6、及び比較例12～15

塩水噴霧試験

以下の組成、手順により塩水噴霧試験を行いイミダゾール基含有シランカップリング剤が金属に及ぼす防錆作用、すなわち樹脂と金属との密着性の向上への寄与を調べた。実施例では、添加剤にイミダゾールシラン化合物として上記イミダゾールシランA(実施例5)、及びイミダゾールシランB(実施例6)に関して評価した。また、比較例として、他の一般的なシランカップリング剤(3-アミノプロピルトリエトキシシラン)(比較例12)、従来からの触媒であるイミダゾール化合物(2-エチル-4-メチルイミダゾール)(比較例13)や第三級アミン(トリエチルアミン)(比較例14)や、さらには触媒未添加の系(比較例15)についても評価した。

【0035】

樹脂基本組成

ポリオール(住化バイエル デスモフェンA 365 BA / X) 76重量部
 ポリイソシアネート(住化バイエル スミジュールN3200) 24重量部
 添加剤(イミゾールシランA、又はイミダゾールシランB、又は3-アミノプロピルトリエトキシシラン、又は2-エチル-4-メチルイミダゾール、又はトリエチルアミン) 0.5重量部

上記樹脂組成物を50重量部のキシレンで希釈したのち、スピンコート法により厚さ約20 μ mの塗装膜を亜鉛めっき鋼板(日本テストパネル製ジンコート-EGC-MO、アセトンとヘキサンにより脱脂したもの)上に作製した。

5日間以上放置後、この塗装膜に対して塩水噴霧試験を行い、白サビが発生するまでの時間を測定した。その結果を表2に示す。

【0036】

【表 2】

塩水噴霧試験の結果

	添加剤	白サビが発生するまでの時間
実施例 5	イミダゾールシランA	240時間以上
実施例 6	イミダゾールシランB	240時間以上
比較例 1 2	3-アミノプロピルトリエトキシシラン	120時間
比較例 1 3	2-エチル-4-メチルイミダゾール	96時間
比較例 1 4	トリエチルアミン	72時間
比較例 1 5	未添加	72時間

【0037】

以上の結果によりイミダゾール基含有シランカップリング剤が防錆性の向上に寄与することが確認された。

また、トリエチルアミンの場合、作業中に不快なアミン臭がしたが、イミダゾールシランAまたはイミダゾールシランBの場合は不快な臭いがせず、作業環境性にも優れている。

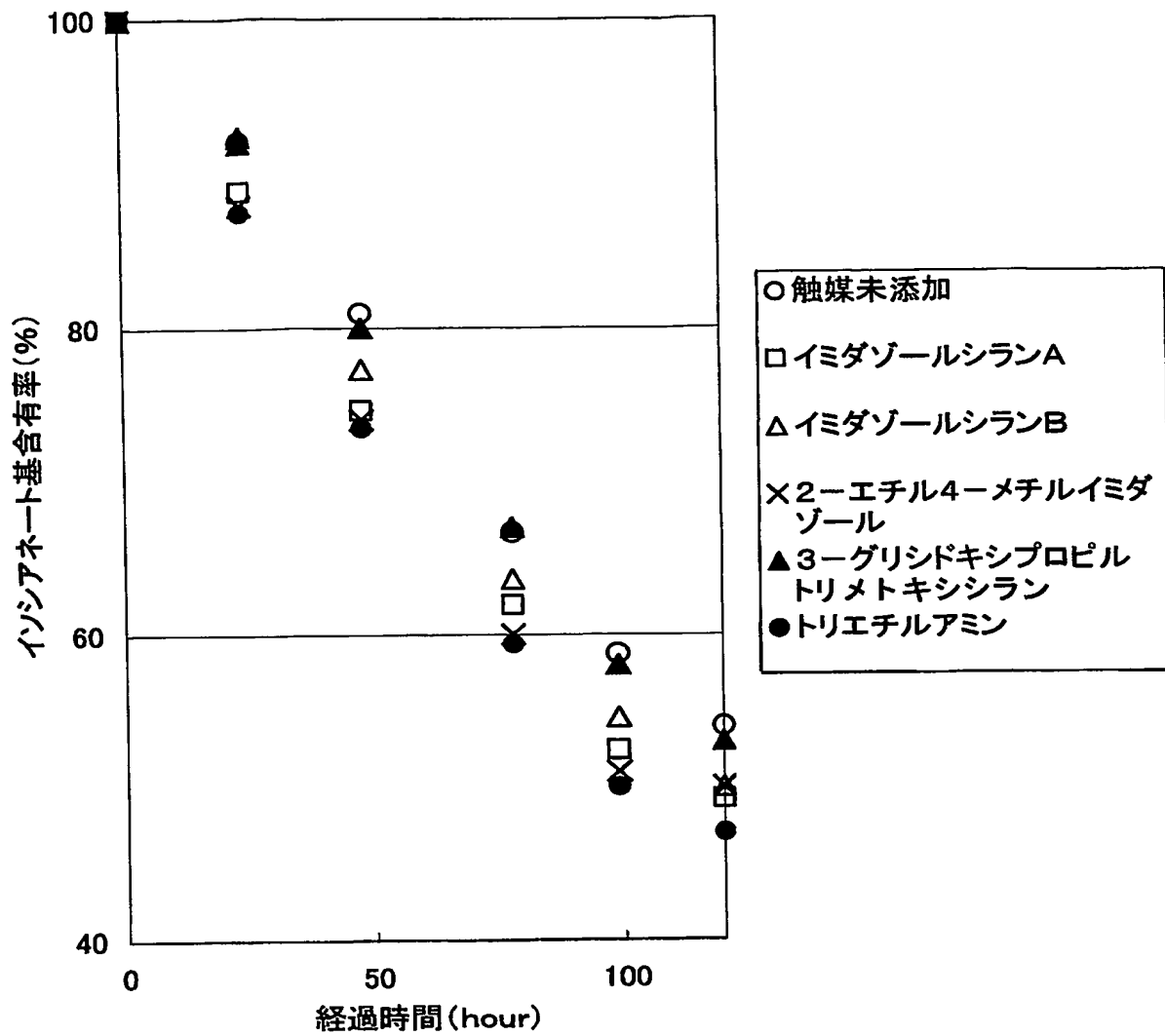
【図面の簡単な説明】

【0038】

【図1】 実施例1～2、及び比較例1～4における塗装膜中のイソシアネート基残存率をFT-IRにより測定したグラフである。

【書類名】 図面

【図 1】



イミダゾールシラン化合物の硬化促進作用

【書類名】 要約書**【要約】**

【課題】 ポリオールとポリイソシアネートの反応において、触媒として第三級アミンを用いた場合の不快な臭気等の上記問題点を解決し、またこれらの樹脂の硬化を促進し、金属、無機材料または有機材料との密着性を向上させる樹脂組成物を提供することを目的とする。

【解決手段】 以下の成分を必須成分としてなる樹脂組成物。

(A) ポリオール

(B) ポリイソシアネート

(C) イミダゾール基を含有したシランカップリング剤

(但し、上記組成物中、(B)のポリイソシアネート中のイソシアネート基数と(A)のポリオール中の水酸基数の比(NCO/OH)が0.6～4.0であり、かつ{(A)+(B)}:(C)の重量比が100:0.01～100:10とする。)

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2003-352546
受付番号	50301695565
書類名	特許願
担当官	第六担当上席 0095
作成日	平成15年10月14日

<認定情報・付加情報>

【提出日】 平成15年10月10日

特願 2 0 0 3 - 3 5 2 5 4 6

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[5 9 1 0 0 7 8 6 0]

1. 変更年月日

1 9 9 9 年 8 月 2 日

[変更理由]

名称変更

住 所

東京都港区虎ノ門 2 丁目 1 0 番 1 号

氏 名

株式会社日鉱マテリアルズ

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record.**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.